

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

B. Kunststoffe & Additive /
1 = Allgemeines

14281.3>

Hans-Georg Elias

Makromoleküle

Band 3 Industrielle Polymere und Synthesen

6., völlig überarbeitete und erweiterte Auflage

Ciba Spezialitätenchemie AG
Bibliothek / Library
Basel

713666

Ciba



 **WILEY-VCH**

Weinheim · New York · Chichester · Brisbane · Singapore · Toronto

Prof. Dr. Hans-Georg Elias
Michigan Molecular Institute
1920 West St. Andrews Road
Midland, Michigan 48640
USA

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

- 1. Auflage 1971
- 2., überarbeitete Auflage 1972
- 3., überarbeitete und erweiterte Auflage 1975
- 4., überarbeitete und erweiterte Auflage 1981
- 5., überarbeitete und erweiterte Auflage: Band 1: 1990
Band 2: 1992
- 6., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage: Band 1: 1999
Band 2: 2001
Band 3: 2001
Band 4: in Vorbereitung

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Ein Titeldatensatz für diese Publikation ist bei Der Deutschen Bibliothek erhältlich

ISBN 3-527-29961-0

© Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation in other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Druck: Strauss Offsetdruck, Mörlenbach
Bindung: J. Schäffer GmbH & Co. KG, Grünstadt

Printed in the Federal Republic of Germany.

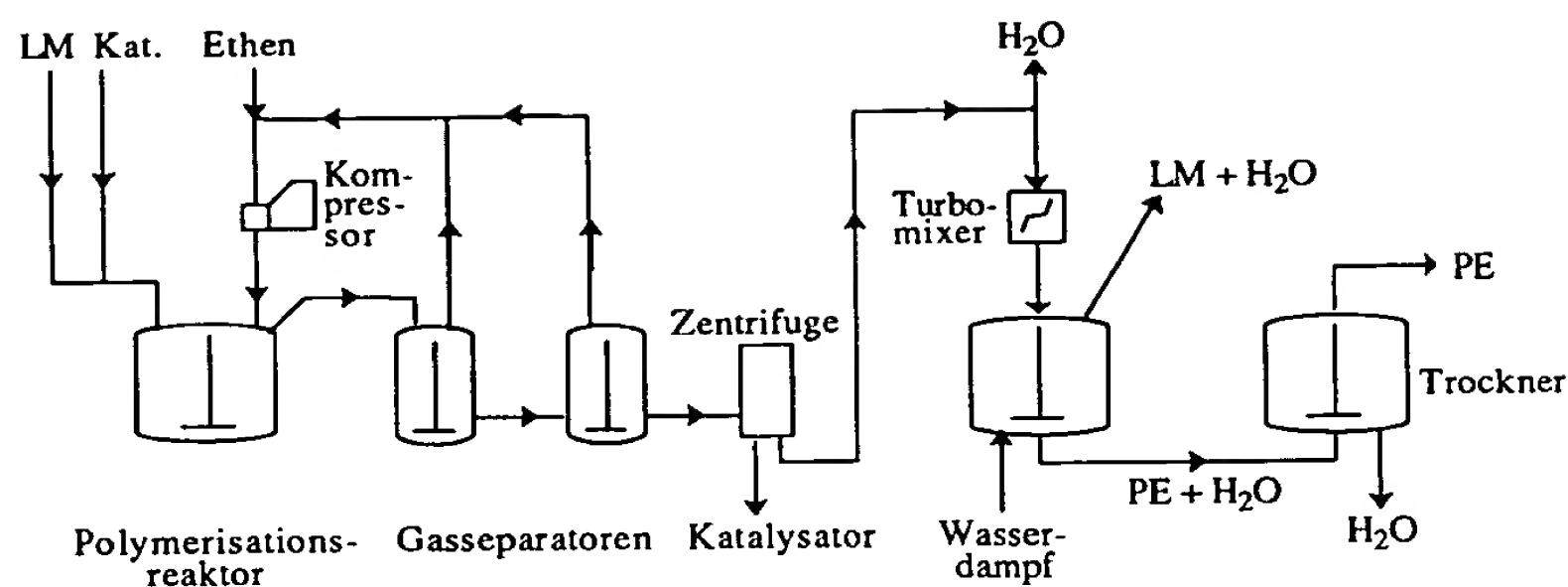


Abb. 5-7 Vereinfachtes Fließ-Schema der Ethen-Polymerisation nach dem Phillips-Verfahren [2].

Das bei etwas höheren Temperaturen und Drücken als das Ziegler-Verfahren arbeitende *Phillips-Verfahren* ist apparativ einfacher als der Ziegler-Prozess und daher jetzt das führende Verfahren zum Herstellen von PE-HD. Grosstechnische Anlagen haben Jahreskapazitäten bis zu ca. 400 000 t.

Beim Phillips-Verfahren wird der Katalysator (0,06 % CrO_3 auf Al_2O_3) zusammen mit dem Suspensions- bzw. Lösemittel und dem komprimierten Ethen in den Polymerisationsreaktor eingeschleust. Je nach Ausführungsverfahren bleibt das entstandene Polymer in Cyclohexan gelöst (ca. 10 %) oder fällt als Slurry in Butan an. Im ersteren Fall kann der Katalysator durch geheizte Zentrifugen abgeschieden werden. Die Lösung wird abgekühlt und das ausgefallene Polymer filtriert und getrocknet. In einigen Fällen wird das Lösungsmittel durch Ausdampfen entfernt.

Suspensionen werden in Gasseparatoren G entgast; das nicht polymerisierte Ethen wird zurückgeführt. Der Polymerbrei wird nach dem Zugeben von Wasser und dem Vermischen durch einen Turbomixer bei 55°C in einem Kessel durch Einleiten von Wasserdampf bei 120°C gewaschen. Das Lösungsmittel und das Wasser werden über Kopf abgezogen. Das Polymer wird in einem Trockner entwässert.

PE-LLD

Die Copolymerisation von Ethen mit kleineren Anteilen an 1-Olefinen kann in der Gasphase bzw. im Fließbett (mit 1-Buten) oder in Lösung bzw. in Suspension (1-Hexen, 1-Octen) ausgeführt werden. Lösungs- und Suspensionsverfahren arbeiten mit ähnlichen Anlagen wie die zum Herstellen von PE-HD.

Zum Herstellen von PE-LLD können Hochdruck-PE-LD-Anlagen umgerüstet werden. Beim Unipol-Verfahren (s. unten) betragen dann die Umbau-Kosten nur ca. 30 % derjenigen einer neuen Anlage. Die Energiekosten steigen zwar an, die gesamten Produktionskosten sollen jedoch niedriger als beim Gasphasen-Verfahren sein.

Die *Lösungsverfahren* geben die besten Produkteigenschaften. Sie können auch am einfachsten auf die verschiedenen Typen eingestellt werden. Es fallen jedoch zusätzliche Kosten für die Lösungsmittel und deren Wiederaufbereitung an.

Suspensionsverfahren liefern PE-LLD in Pulverform, so dass die Granulierung fortfällt. Folientypen sind jedoch schwierig herzustellen.

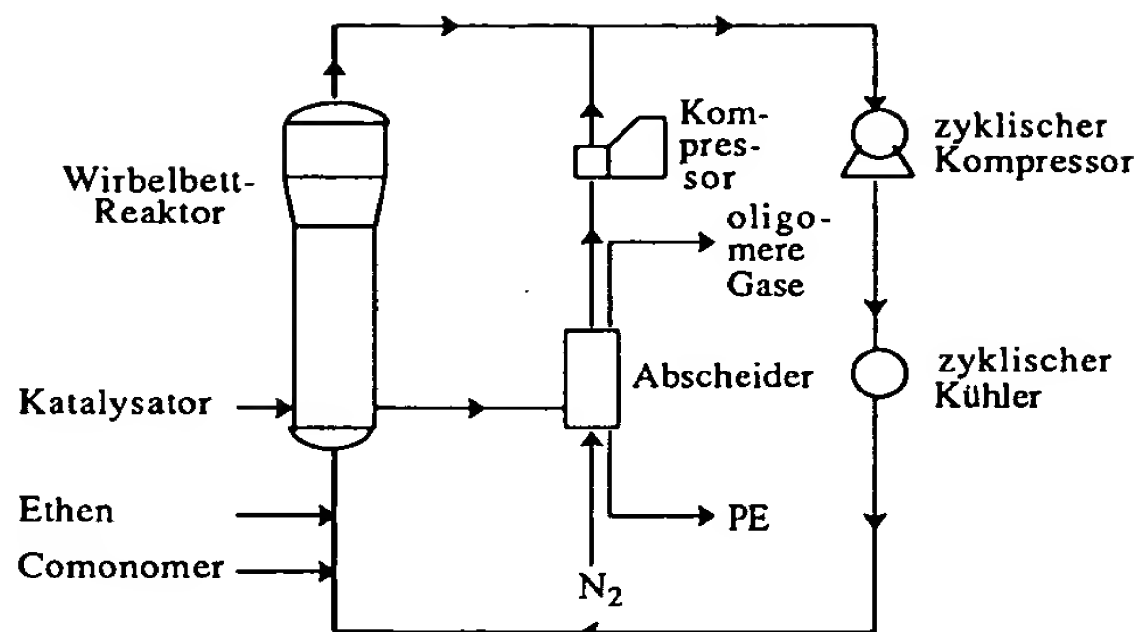


Abb. 5-8 Fließ-Schema des Gasphasen-Verfahrens (Unipol-V.) zum Herstellen von PE-LLD [4].

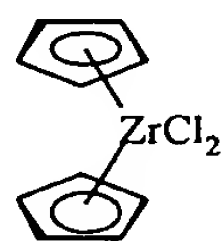
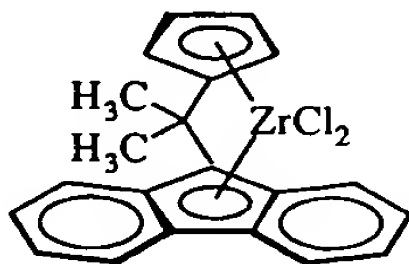
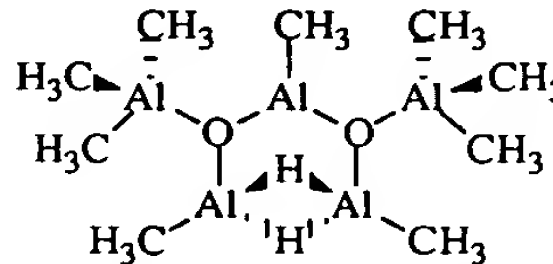
Apparativ am einfachsten ist das *Unipol-Verfahren* zum Herstellen von PE-LLD in der Gasphase bzw. im Wirbelbett (Abb. 5-8). Da kein Lösungsmittel verwendet wird, fallen die Kosten für das Lösungsmittel und dessen Destillation und Wiederaufbereitung weg. Unipol-Anlagen kosten nur ca. 30 % der Anlagen für Hochdruck- oder Niederdruck-Polymerisationen; der Energiebedarf beträgt nur 1/4 desjenigen für PE-LD. Die Anlagen können für Kapazitäten bis zu ca. 225 000 t/a ausgelegt werden.

Beim *Gasphasen-Verfahren* werden der Katalysator, das Ethen und das Comonomere in den vertikalen oder auch horizontalen Wirbelbett-Reaktor eingeschleust. Das Polymere und die oligomeren Gase werden in einem Abscheider unter Stickstoff abgezogen. Das nicht umgesetzte Monomergemisch wird komprimiert und in den Kreislauf mit Hilfe zyklisch arbeitender Kompressoren und Kühler zurückgeführt.

PE-LLD lassen sich auch aus Ethen ohne zugesetzte Comonomere erzeugen. Beim SHOP-Prozess (Shell higher olefin process) werden miteinander kompatible Oligomerisierungs- und Copolymerisations-Katalysatoren auf Basis α -TiCl₃, MgH₂ und Cp₂TiCl₂ gemeinschaftlich verwendet.

mPE-LLD

Mit Metallocen-Katalysatoren erzeugte lineare Poly(ethylen)e niedriger Dichte (mPE-LLD; mLLDPE) nennt man auch **Metallocen-Poly(ethylen)e**, **Ein-Zentrum-Katalysator-Poly(ethylen)e** (E: single site catalyzed PE, LLDPE (SSC)), **Polyolefin-Plastomere** (POP) oder **homogene Ethylen-Copolymere**. Diese neuen Typen haben die gleiche Zusammensetzung wie die regulären PE-LLD, jedoch verschiedene Sequenzstatistiken. Als Katalysatoren werden mit Methylaluminoxanen aktivierte Übergangsmetallverbindungen verwendet, meistens mit an Cyclopentadienylreste gebundenen Ti- oder Zr-Zentren.

Cp₂ZrCl₂iPr[1-Flu;Cp]ZrCl₂

Methylaluminoxan (MAO) (Beispiel)

Tab. 5-6 Mittlere Eigenschaften von Poly(ethylen)en bei 23°C. m = Metallocen mit Octen-Monomer; kB = kein Bruch.

Eigenschaft	Physikalische Einheit	HD	LLD	LLD m	LD
Dichte	g/cm ³	0,94-0,96	0,925-0,94	0,89-0,94	0,90-0,925
Brechungsindex	1		1,52		1,52
Schmelztemperatur (DSC)	°C	< 135	123	90-125	105-115
Wärmebrandfestigkeit (0,45 MPa)	°C				38-49
Vicat-Temperatur B	°C	60-65	80-94	95-120	40
Glastemperatur (DSC)	°C	-123			-(103-133)
Dauerstandtemperatur (Kurzzeit)	°C	90-120	90-115		80-90
(Langzeit)	°C	70-80	70-95		60-75
Linearer therm. Ausdehnungskoeff.	K ⁻¹	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴		1,7·10 ⁻⁴
Wärmeleitfähigkeit (20°C)	W m ⁻¹ K ⁻¹	0,4-0,5			
Zugmodul	MPa	60-290	140-520	20-550	100-310
Biegemodul	MPa		240-800		240-330
Streckspannung	MPa	18-32	9-20		6-15
Zugfestigkeit (Bruch)	MPa	10-60		30-50	
Reissdehnung	%		100-1200	> 700	100-800
Schlagzähigkeit (Charpy)	kJ/m ²	kB	kB		kB
Kerbschlagzähigkeit (Izod, 3,1 mm)	J/m	21-210	53-480	2500-kB	kB
(Charpy)	kJ/m ²	6-kB	kB		kB
Härte (Shore D)	-		47-58		40-60
Kugelfallhärte	-	≈ 50			
Relative Permittivität	1	2,4	2,4		2,3
Oberflächenwiderstand	Ω	10 ¹³	10 ¹³		10 ¹³
Durchgangswiderstand	Ω cm	10 ¹⁶	10 ¹⁶		10 ¹⁶
Durchschlagfestigkeit	kV/mm	> 700	> 700		> 600
Dielektrischer Verlustfaktor (50 Hz)	1		< 0,0005		0,0003
Wasserabsorption (96 h)	%	< 0,05	< 0,05		< 0,05

Eigenschaften

Die PE-HD sind wesentlich weniger verzweigt als die PE-LD (Abb. 5-3). Sie weisen dementsprechend Röntgenkristallinitäten von bis zu 85 % und damit einhergehende höhere Dichten auf. PE-HD und PE-LD sind Thermoplaste (Tab. 5-6). Sie werden hauptsächlich für Verpackungen (Filme, Folien, Flaschen) verwendet, daneben für Rohre und Kabelummantelungen und, als Latices, auch als Bodenpflegemittel. PE-HD können nach verschiedenen Verfahren zu Fasern mit sehr hohen Elastizitätsmoduln ultraverstreckt werden (bis zu 90 GPa gegenüber ca. 1 GPa bei PE-HD-Kunststoffen; Band IV).

Die PE-LLD weisen wegen der einpolymerisierten 1-Olefine mehr Kurzketten-Verzweigungen als die PE-HD auf; Langketten-Verzweigungen sind bei den PE-LLD im Gegensatz zu den PE-LD (2,4 pro 1000 C) abwesend. Die Molmassenverteilungen der PE-LLD sind enger als diejenigen der PE-HD; die Verhältnisse \bar{M}_w/\bar{M}_n betragen ca. 6,3 vs. 3,4. Diese Strukturunterschiede führen einerseits zu niedrigeren Kristallinitäten und Dichten, andererseits auch zu höheren Ausziehfestigkeiten und Steifigkeiten.

Wegen der engeren Molmassenverteilungen und der Abwesenheit von Langkettenverzweigungen verhalten sich PE-LLD stärker als PE-HD. Als Folge davon besitzen sie ei-

nerseits eine grössere Schmelzviskosität, was zu einem geringeren Ausstoss beim Folienblasen führt. Andererseits wird die Dehnfähigkeit stark erhöht, was die noch geschmolzene Folie unempfindlicher gegen Fremdkörper macht.

Polymerisationen mit Metallocen-Katalysatoren finden im Gegensatz zu den Ziegler-Polymerisationen jeweils nur an Katalysatorzentren eines einzigen Typs statt. Als Folge davon besitzen mPE-LLD praktisch Schulz-Flory-Verteilungen der Molmassen mit $\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 2$ und annähernd Bernoulli-Verteilungen der Comonomer-Einheiten.

Wegen der recht engen Molmassenverteilungen sind Metallocen-PE-LLD schwieriger zu verarbeiten als konventionelle PE-LLD. Die Verarbeitbarkeit wird durch Einführen längerer Seitenketten (1-Octen statt 1-Buten als Comonomer) oder durch Erzeugen von bimodalen Molmassenverteilungen verbessert.

mPE-LLD sind mit sehr verschiedenen Dichten und Schmelzindices erzeugbar. Metallocen-Poly(ethylen)e mit Dichten von (0,886-0,935) g/cm³ werden oft Plastomere genannt, solche mit Dichten von (0,863-0,885) g/cm³ (≥ 24 % 1-Octen) elastomere Poly(ethylen)e oder Poly(olefin)-Elastomere (POE). Da Kristallbereiche fehlen und nur noch schwache Dispersionskräfte wirken, treten in den nominalen Zugspannungs-Dehnungs-Diagrammen wie bei echten Elastomeren keine oberen Streckgrenzen auf.

5.2.4. Modifizierte Poly(ethylen)e

Poly(ethylen)e werden wegen ihrer niedrigen Gestehungspreise oft derivatisiert, d.h. nachträglich in andere Polymere umgewandelt.

Poly(ethylen) kann mit γ -Strahlen oder mit Peroxiden (Dicumylperoxid, Di-*t*-butylperoxid) vernetzt werden. Vernetzte Poly(ethylen)e (PE-X, VPE, XLPE) besitzen höhere Wärmeformbeständigkeiten, was bei Schaumstoffen, Kabelummantelungen, Flaschen und anderen Formkörpern ausgenutzt wird. Bei der Bestrahlung unter Zusatz hydrophiler Monomere (z.B. Acrylamid) werden letztere aufgepfropft, wodurch leichter bedruckbare Oberflächen entstehen.

Poly(ethylen) wird auch in Masse (z.B. Fliessbett), Lösung (z.B. CCl₄), Emulsion oder Suspension in Ggw. von Radikalbildnern chloriert. Chlorierte Poly(ethylen)e (PE-C, PEC, CPE) mit (25-40) % Chlorgehalt sind Elastomere, da die unregelmässige Substitution die Kristallinität herabsetzt. Derartige chlorierte Poly(ethylen)e stellen nach der chemischen Vorvernetzung ölbeständige, thermoplastische Elastomere dar.

Poly(ethylen)e mit Chlorgehalten von (30-45) % ähneln dem Poly(vinylchlorid). Sie werden daher auch als wärmebeständiges Poly(vinylchlorid) bezeichnet. Diese hoch chlorierten Poly(ethylen)e werden dem PVC zugesetzt, um dessen Schlagzähigkeit zu verbessern oder aber auch direkt für z.B. Heisswasserrohre verwendet.

Bei der *Sulfochlorierung* lässt man Chlor und Schwefeldioxid in Gegenwart von UV-Licht oder einem Azo-Initiator auf Lösungen von Poly(ethylen) in heissem Tetrachlorkohlenstoff einwirken. Sulfochlorierte Poly(ethylen)e (CSM, CSR) enthalten pro 100 Ethylenreste 25-42 CH₂CHCl-Gruppierungen und 1-2 CH₂CH(SO₂Cl)-Gruppen. Die SO₂Cl-Gruppen reagieren mit Metalloxiden MtO (MgO, ZnO, PbO) unter Abspaltung von Metallchloriden und Ausbildung von O-Mt-O-Brücken. Die so vernetzten Produkte werden wegen ihrer guten Witterungsbeständigkeit für Schutzüberzüge, Kabelummantelungen, Weisswandreifen usw. verwendet.